



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432467 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 04

(21) 申请号 200580028711. 9

(22) 申请日 2005. 07. 11

(30) 优先权数据

10/943, 113 2004. 09. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/024184 2005. 07. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02006/036252 EN 2006. 04. 06

(73) 专利权人 麦克德米德有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 罗德里克·D·赫德曼

特雷弗·皮尔逊 欧内斯特·朗

艾伦·加德纳

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

C25D 3/38 (2006. 01)

C25D 5/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2001/0015321 A1, 2001. 08. 23, 实施例 1、表 2 以及说明书第【0029】段。

US 6723219 B2, 2004. 04. 20, 摘要、说明书第 1 栏第 15 行至第 2 栏第 11 行、说明书第 2 栏第 27-33 行、说明书第 4 栏第 29-34 行、说明书第 5 栏第 57-58 行以及说明书附图 4。

US 6723219 B2, 2004. 04. 20, 摘要、说明书第 1 栏第 15 行至第 2 栏第 11 行、说明书第 2 栏第 27-33 行、说明书第 4 栏第 29-34 行、说明书第 5 栏第 57-58 行以及说明书附图 4。

审查员 闫蕾

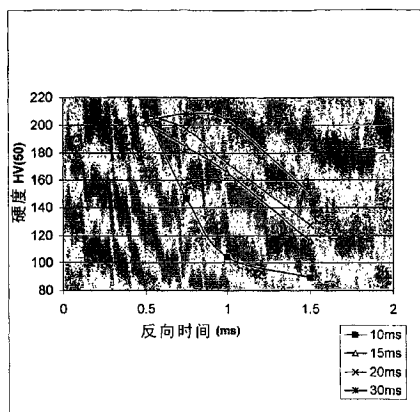
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

通过电流分布的变化控制电沉积的铜镀层的硬度

(57) 摘要

酸性铜溶液的脉冲反向电解用于镀敷可控硬度的铜镀层的应用例如制造印刷滚筒的应用中。益处包括提高的生产能力。镀层的硬度通过改变下述因素中的至少一种因素而被控制:(i) 阴极脉冲时间, (ii) 阳极脉冲时间, (iii) 阴极脉冲电流密度, 和 (iv) 阳极脉冲电流密度。优选改变阴极脉冲时间与阳极脉冲时间的比例。



1. 一种在酸性铜电镀液中电镀物品的方法,其包括下面的步骤:

(a) 将所述物品悬挂在酸性铜电镀液中;

(b) 利用脉冲反向电流分布对所述物品进行一段时间的镀敷,以在所述物品的表面产生期望厚度的铜;

其中,所镀铜的硬度通过控制阴极脉冲时间与阳极脉冲时间的比例或者阴极脉冲电流密度与阳极脉冲电流密度的比例而得到控制,其中该酸性铜电镀液包含铜离子、抗衡离子源、氯离子以及用于硬化镀层的添加剂,并且其中所镀铜比用相同电镀液通过直流电镀所镀的铜更软。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述电镀液包含浓度为 12 ~ 75g/l 的铜离子,以及硫酸根抗衡离子。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述电镀液包含 98 重量%硫酸,其浓度为 25 ~ 200ml/l。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述电镀液包含浓度为 10 ~ 500mg/l 的氯离子。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述电镀液还包含由润湿剂、增亮剂和均化剂构成的组中选择出的材料。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述脉冲反向电流分布由交替的阴极和阳极脉冲构成。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述阴极脉冲时间为 2 ~ 100ms。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述阳极脉冲时间为 0.1 ~ 10ms。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中脉冲分布还包括延长时间的一段阴极时间。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中延长的阴极脉冲最高达 1 小时。

11. 根据权利要求 6 所述的方法,其中脉冲分布包括在所述阴极和阳极脉冲之间的一段零电流时间。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中施加的平均电流密度为 1.0 ~ 35.0A/dm²。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中阳极脉冲期间的电流密度是阴极脉冲期间的电流密度的 0 ~ 5 倍。

通过电流分布的变化控制电沉积的铜镀层的硬度

技术领域

[0001] 本发明涉及由酸性溶液来镀敷铜镀层以及通过施加电流分布 (profile) 的变化控制该镀层的硬度。

背景技术

[0002] 由酸性溶液进行镀铜是众所周知的,并具有大量的工业应用。在多数应用中,待镀的物品被悬挂在电解液中,这种技术叫做挂镀。已知的应用包括家庭和汽车用品的装饰性修整、电铸和印刷滚筒的生产。其他应用对于那些具有电镀工业知识的人是熟知的。

[0003] 部件的电镀通常在含电解液的合适槽中进行,待镀的物品部分或全部浸入该电解液中。为了获得可以接受铜镀层的表面并得到牢固的镀层,在铜沉积以前将待电镀的物品适当地预处理。铜的沉积通过使待镀的物品作为回路中的阴极,并且使直流电流通过所述物品和具有合适的阳极的电解液,通过电源形成完整的回路而实现。槽通常配备有过滤和温度控制装置以提供优良的过程控制。如果需要的话,可以使用溶液搅拌装置例如空气或溶液运转装置。

[0004] 电解液的基本成分通常包括 50 ~ 250g/l 的五水合硫酸铜、20 ~ 150ml/l 的浓硫酸、非强制选择的大约 20 ~ 200mg/l 的氯离子和非强制选择的专用添加剂。通常用于电子应用的镀液使用低浓度的硫酸铜和高浓度的硫酸,同时通常用于电铸、装饰应用或印刷滚筒生产的镀液一般使用高浓度的硫酸铜和低浓度的硫酸。

[0005] 使用脉冲反向镀敷技术从酸性溶液中沉积铜在电子工业中是熟知的,其用于从酸性溶液中将铜镀敷到印刷电路板和其他基板上。Taylor 等人的第 6,319,384 号美国专利公开了用于在半导体基板上电沉积铜的方法,其中酸性铜电镀液中基本上缺少增亮剂和 / 或均化剂,其主题以参考方式完全并入于此。

[0006] 在 T.Pearson 的“Effect of Pulsed Current On The Electrodeposition of Chromium and Copper”, PhD thesis, Aston University, United Kingdom, 1989 中,阐述了用于电子应用的添加剂的基本化学性质和它们在脉冲反向电流镀敷条件下与在直流电流条件下相比较的性能,其主题以参考方式完全引入于此。所述添加剂广泛地包括与氯离子一起起作用的磺丙基硫醚和聚亚烷基二醇。通常用于电子应用的这些镀液产生无光泽的铜镀层,这些铜镀层相对松软,大约为 100 ~ 120HV₅₀ (以 50g 重量测量的维氏硬度) 的程度。

[0007] 最近的美国第 10/274,634 号申请描述了利用酸性铜电解液进行脉冲反向镀敷,用于装饰铜的应用,例如在用于汽车或者卫生洁具的应用的塑料上进行镀敷,或者在合金车轮上进行镀敷。脉冲镀敷处理在整个基板上提供改善了的铜镀层的分布。此种镀液还包含均化剂用于提供光亮的铜镀层。

[0008] Robert Smith 的最近的美国第 2002/0079228 号申请 (已失效) 描述了用于凹版印刷滚筒电镀的设备和方法。所述方法采用了将脉冲反向镀敷应用于基于硫酸铜、硫酸和氯离子的镀液,该镀液没有添加剂以减少表面的凹坑和结节。

[0009] 生产印刷滚筒需要具有特别硬度的铜镀层,而添加剂则通常用于控制所述的硬度。这些添加剂典型地(但不限于)是加入到电解液中的含硫化合物,通常浓度范围为1~100mg/l。一些印刷滚筒需要具有大约210HV硬度(例如凹版滚筒)的铜镀层,同时用于其他应用的滚筒可能需要大约240HV(压纹)或者190HV(蚀刻)的硬度。而且在经过一段延长的时间后,其硬度也必须保持稳定。用于装饰应用的成套添加剂(additive packages)常常会产生硬度为200HV₅₀程度的自身变硬的镀层,其经过1~2周之后会变软(120~150HV₅₀)。

[0010] 从六价电镀液中利用脉冲电流进行电镀铬会产生不同的硬度(Miller & Pan, Plating and Surface Finishing 1992 page 49)。同Kendrick(Trans. I. M. F. Vol 44 p78~83)和Crossley等人(Trans. I. M. F. vol 45 p68~83)一样,Sutter等人也报告了通过利用脉冲电流的镍镀层的硬度不同(Interfinish, 1984)。Pearson也已经报告了从六价铬溶液中沉积的铬具有不同的硬度(T. Pearson, "Effect of Pulsed Current On The Electrodeposition of Chromium and Copper", PhD thesis, Aston University, United Kingdom, 1989),但是当用脉冲反向电流取代直流电流进行镀敷时,却发现铜镀层的硬度几乎没有不同。当使用典型地用于电子应用的电解液配方的时候,硬度在100~120HV₅₀的范围内。

[0011] 本申请公开了电流分布的变化可以用来控制铜镀层的硬度的发明。由于相同的电解液能够用来产生不同硬度的铜镀层,这对于印刷滚筒的电镀工人具有特别的益处,这样就提高了工厂的操作适应性。另外,这样有可能减少在生产工厂中需要的电镀槽的数量,或者可以增加生产能力。然而发明人知道变化的电流分布可以对铜镀层进行硬度控制的应用不局限于印刷滚筒的生产,也可以进行其他电镀应用。

发明内容

[0012] 使用脉冲反向镀敷来沉积铜可以被用于从酸性铜电镀液中对物品镀敷铜的方法,其包括步骤:

[0013] (a) 将物品悬挂在电镀液中,所述电镀液包含铜离子、抗衡离子、非强制选择的氯离子、硬化添加剂或添加剂的组合物,以及非强制选择的其他已知的镀液添加剂;和

[0014] (b) 利用脉冲反向电流对物品进行一段时间的镀敷,以在所述物品表面上产生期望厚度的铜,这样的铜镀层还具有控制的硬度。

具体实施方式

[0015] 本发明利用脉冲反向电流在酸性的铜电镀液中对物品镀铜,以在物品表面产生期望厚度的铜,这样的铜镀层还具有期望的和可控制的硬度。本发明对于在相同的电解液中在不同物品上产生不同硬度的铜镀层也是特别有用的。

[0016] 本发明的酸性铜电镀液通常包含铜离子、抗衡离子源、非强制选择的氯离子、以及用于硬化镀层的添加剂。也可以将现有技术中公知的其他添加剂例如增亮剂和润湿剂加入到镀液中以改善铜镀层。

[0017] 电镀液中的铜离子的浓度为大约12~75g/l。五水合硫酸铜是用于本发明镀液的铜化合物的一个例子。本领域的技术人员所知道的其他铜化合物例如甲磺酸铜,以及这些

化合物的混合物也是合适的。电镀液通常包含的五水合硫酸铜的浓度为大约 60 ~ 300g/l, 优选大约 70 ~ 250g/l。

[0018] 电镀液中的抗衡离子源通常是硫酸根离子, 但是也可以是例如甲磺酸根离子或这些离子的混合物。硫酸根离子的优选来源是硫酸。当硫酸根是抗衡离子时, 电镀液中的硫酸的浓度通常为大约 25 ~ 200ml/l, 优选地大约 30 ~ 120ml/l。

[0019] 非强制选择地, 根据镀液添加剂的化学性质, 氯离子可以用于电镀液中, 其浓度为大约 10 ~ 500mg/l, 优选地大约 60 ~ 150mg/l。

[0020] 硬化剂在电镀液中的浓度应当在直流条件下镀敷时足以有效地产生硬的铜镀层 (通常 200 ~ 220HV)。合适的硬化剂包括硫 (II) 化合物, 例如硫脲或者它的衍生物。当均化剂例如吩嗪染料与磺烷基硫醚、氯离子和聚亚烷基二醇结合使用时, 其能够产生硬的镀层。前述硬化添加剂可单独使用或结合使用。这些硬化添加剂在电解液中的浓度范围一般为 1 ~ 100mg/l。发明人认识到可以使用其他类型的硬化剂, 且上述例子不是限定性的。

[0021] 其他商业可得的添加剂例如润湿剂、增亮剂等也可添加到本发明的电镀液组合物中。添加添加剂可减少凹坑的形成, 或改变镀层的其他性质, 例如外观。

[0022] 电镀液的脉冲电镀方式包括交替的阴极和阳极脉冲。阴极脉冲时间通常为 2 ~ 100ms, 而阳极脉冲时间通常为 0.1 ~ 10ms。非强制选择地, 电镀方式可另外包括延长时间的阴极周期, 或在脉冲之间可包括零电流 (“停滞时间”) 的一段时间。

[0023] 根据应用, 施加的平均电流密度通常为 1.0 ~ 35.0A/dm²。例如, 电镀印刷滚筒通常使用的电流密度为 20A/dm², 对于装饰性铜镀层通常使用的电流密度为 2 ~ 5A/dm²。在阳极脉冲期间的电流密度通常是阴极脉冲期间的电流密度的 0 ~ 5 倍, 优选是阴极电流密度的 1 ~ 3 倍。

[0024] 已发现通过在电解期间控制施加于镀液的脉冲电流分布, 可使得铜镀层与通过直流电沉积获得的全干硬度相比更软。为控制铜镀层的硬度, 需要改变下述因素中的至少一种因素: (i) 阴极脉冲时间, (ii) 阳极脉冲时间, (iii) 阴极脉冲电流密度, 和 (iv) 阳极脉冲电流密度。优选改变的是相应因素的比例 (即, 阴极脉冲时间 / 阳极脉冲时间和 / 或阴极脉冲电流密度 / 阳极脉冲电流密度)。优选通过改变阴极脉冲时间和 / 或阳极脉冲时间来控制硬度。可以通过可预测的方式控制硬度, 这样可使操作者由单一的铜电镀液获得不同硬度的滚筒。

[0025] 实施例

[0026] 以下非限制性实施例表明了本发明的各种特征。在下面的实施例中, 使用含有 150g/l 五水合硫酸铜、100ml/l 硫酸、90mg/l 氯离子和专用添加剂 (CuMac Pulse, 可获自 MacDermid Inc.) 的酸性铜电解液。50mm 宽 90mm 长的黄铜测试片浸入到赫尔电池中 50mm 深, 并电镀上足够厚度的铜镀层来测量硬度。电解液在 30°C 下操作, 并且使用磷铜阳极。使用磁力搅拌棒来搅拌溶液。使用由 Leitz 制造的已校准的维氏微型硬度测试器来测量硬度, 测试负载 50g。监测硬度 4 周的时间, 发现很稳定。

[0027]

实施例号	正向脉冲时间 (ms)	反向脉冲时间 (ms)	电流比 (反向 / 正向)	平均电流密度 (A/dm ²)	硬度 (HV ₅₀)
1 (现有技术)	DC	DC	DC	5	203.6
2 (现有技术)	DC	DC	DC	20	207.6
3	10	0.5	2	5	206.6
4	10	0.5	2	20	208.3
5	10	0.5	2	30	205.6
6	10	0.75	2	20	146.8
7	10	1.0	2	20	104.1
8	10	1.5	2	20	89.4
9	10	1.0	1	20	181.7
10	10	1.5	1	20	145.9
11	15	0.5	2	20	201.5
12	15	0.75	2	20	184.5
13	15	1.0	2	20	165.5
14	15	1.5	2	20	116.2
15	20	0.5	2	20	208.1
16	20	0.75	2	20	197.1
17	20	1.0	2	20	172.7
18	20	1.5	2	20	127.6
19	30	0.5	2	20	203.8

20	30	0.75	2	20	208.4
21	30	1.0	2	20	203.8
22	30	1.5	2	20	150.5

[0028] 实施例 1 和 2 使用直流电流进行镀敷以说明现有技术。实施例 3 ~ 22 表明通过操纵脉冲电流分布如何使镀层硬度从最大值减少。

[0029] 上述某些实施例中的结果可以以图表方式概括出,如图 1(第 10 页)所示,其清楚地表示出脉冲图形和镀层硬度之间的可预测关系。

[0030] 上述的实施例清楚地表明了本发明在通过改变电流分布来控制产自电解液的镀层的厚度方面的有效性。

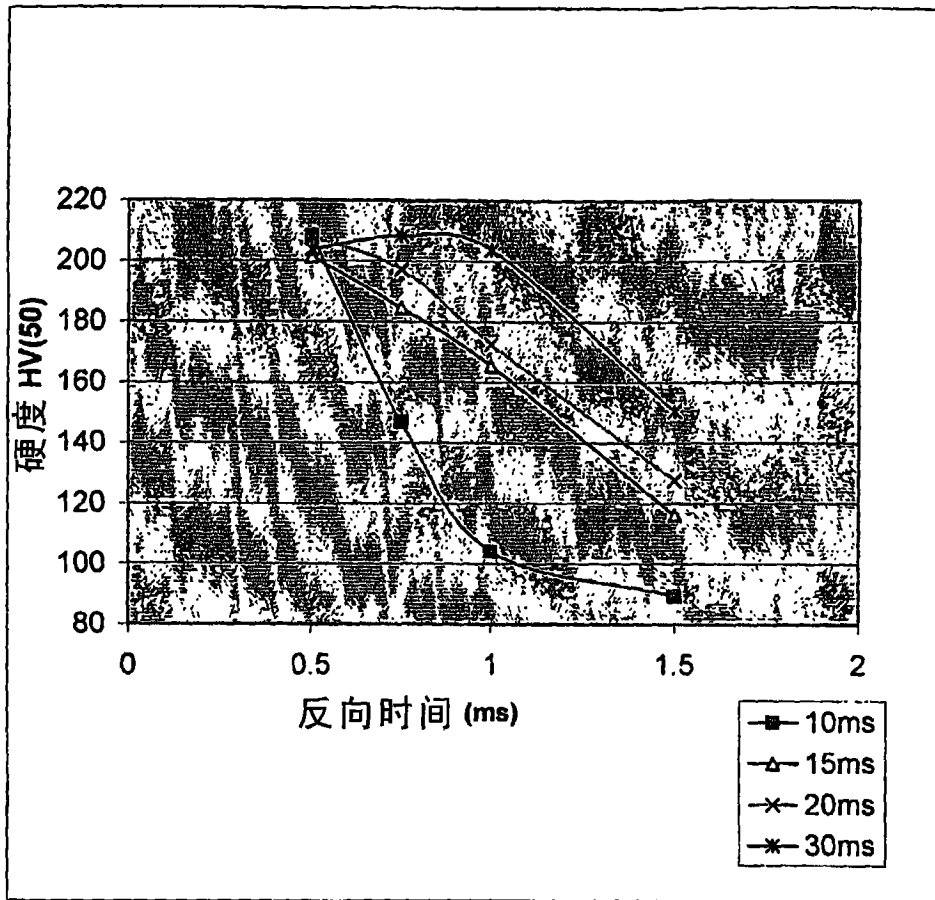


图 1